

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 365 641** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

[C22B 3/44 \(2006.01\)](#)[C22B 15/00 \(2006.01\)](#)[C22B 19/00 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 06.07.2012)

(21)(22) Заявка: [2007124424/02](#), 28.06.2007(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.06.2007

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2009 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: [27.08.2009](#) Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2117057 C1, 10.08.1998. SU
528863 A, 23.09.1976. RU 2075546 C1,
20.03.1997. US 4330379 A, 18.05.1982. JP
59056537 A, 02.04.1984. US 4505744 A,
19.03.1985. EP 0065815 A1, 01.12.1982.

Адрес для переписки:

195220, Санкт-Петербург, Гражданский пр.,
11, а/я 180, ООО "Институт Гипроникель"

(72) Автор(ы):

Шнеерсон Яков Михайлович (RU),
Козырев Владимир Федорович (RU),
Чугаев Лев Владимирович (RU),
Лапин Александр Юрьевич (RU),
Плеханов Константин Анатольевич (RU),
Скопов Геннадий Вениаминович (RU),
Лебедь Андрей Борисович (RU),
Харитиди Георгий Пантелеевич (RU),
Шевелев Валерий Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ООО "Институт Гипроникель" (RU),
ООО "УГМК-ХОЛДИНГ" (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ЖЕЛЕЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гидрометаллургии цветных металлов и, в частности, к очистке сульфатных растворов, содержащих цветные металлы от железа. Способ включает нейтрализацию кислоты известняком или известью, затем ведут окисление и гидролитическое осаждение железа оксигидролизом в автоклаве при повышенной температуре и давлении кислорода. При этом оксигидролизу подвергают пульпу, полученную после нейтрализации. Эта пульпа содержит кристаллы гипса, служащие центрами кристаллизации и способствующие осаждению железа в виде крупнокристаллического хорошо фильтрующегося осадка. Нейтрализацию ведут из раствора с содержанием серной кислоты не менее 15-20 г/л до pH 0,5-2,5. Оксигидролиз проводят при температуре 160-200°C и парциальном давлении кислорода 0,3-1,0 МПа (3-10 атм). Техническим результатом является сокращение объемов фильтровального оборудования и снижение потерь цветных металлов с железосодержащим осадком за счет выделения железа в виде хорошо фильтрующегося осадка. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к гидрометаллургической переработке медно-цинковых промпродуктов, и может быть использовано для очистки от железа сульфатных растворов, содержащих цветные металлы (цинк, медь и др.).

Известен способ гидролитической очистки растворов от железа путем окисления железа (II) кислородом воздуха и осаждения железа (III) при повышении pH до 3-4 (В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1963). Этот способ, так называемый гетит-процесс, широко применяется в гидрометаллургии. Его достоинством является то, что очистка ведется при температурах ниже температуры кипения раствора и атмосферном давлении воздуха. Однако этот способ неприменим к растворам с высоким содержанием железа, так как образующиеся железистые осадки плохо фильтруются и захватывают много цветных металлов.

Известен способ очистки растворов от железа путем его осаждения в виде ярозита, так называемый ярозит-процесс (В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1963). Подлежащий очистке раствор нейтрализуют до величины pH немного ниже pH осаждения ярозита (0,8-1) и при необходимости фильтруют. В полученном растворе окисляют кислородом воздуха железо (II) до железа (III) в присутствии соединений калия, натрия или аммония. Необходимую для образования ярозита величину pH (~1,5) поддерживают добавками нейтрализатора, например щелочи или цинкового огарка, до полного осаждения железа. По сравнению с предыдущим способом ярозит-процесс дает значительно лучше фильтрующиеся осадки, однако он требует применения дорогостоящих ярозитобразующих добавок (соединений калия, натрия, аммония). Поэтому для растворов с высоким содержанием железа и низким содержанием цинка этот способ является нерентабельным. Кроме того, при длительном хранении ярозитсодержащих осадков происходит их частичное разложение с образованием кислых стоков, что требует применения специальных мер при сбросе таких осадков в хвостохранилище.

Наиболее близким является способ осаждения железа из раствора в виде гематита по патенту "Способ выделения цинка и железа из цинк- и железосодержащего материала (варианты)" (RU 2117057 C1, МПК C22B 19/00, 10.08.1998). В соответствии с этим способом раствор нейтрализуют до pH ~1 добавкой известняка или извести с получением осадка гипса, полученный раствор нейтрализуют до pH ~4,5 добавлением извести или известняка для удаления из него примесей до удаления железа и затем обрабатывают полученный раствор в окислительных условиях при 170-200°C для удаления из него железа в виде гематита.

В отличие от ярозит-процесса этот способ не требует применения специальных реагентов и позволяет получать железистые осадки с более низким содержанием цветных металлов, безопасные в экологическом отношении и пригодные для сброса в хвостохранилище. Однако по этому способу железо осаждается в виде недостаточно хорошо фильтрующихся и захватывающих много цветных металлов осадков.

Задачей настоящего изобретения является осаждение железа из растворов, содержащих цветные металлы. Техническим результатом является выделение железа в виде хорошо фильтрующихся осадков с низким содержанием цветных металлов. Получение таких осадков позволяет сократить объем фильтровального оборудования и уменьшить потери цветных металлов с железистым кеком.

Поставленная задача решается тем, что на оксигидролиз подается неосветленный раствор, как это имеет место в прототипе, а пульпа, содержащая кристаллы гипса, служащие при оксигидролизе центрами кристаллизации гематита и основного сульфата и сформированные на предыдущей стадии при нейтрализации раствора известняком или известью. Благодаря присутствию в растворе центров кристаллизации осаждение железа при оксигидролизе происходит в виде относительно крупнокристаллического хорошо фильтрующегося осадка, обладающего низкой адсорбционной способностью по отношению к цветным металлам.

Для осаждения железа в виде хорошо фильтрующегося осадка на операцию оксигидролиза должна поступать пульпа, имеющая достаточно высокую концентрацию центров кристаллизации (кристаллов гипса). Как показали исследования, такая концентрация обеспечивается, если на стадию предварительной нейтрализации поступает раствор с концентрацией серной кислоты не менее 15-20 г/л. Операция проводится при температуре 20-80°C. Конечное значение pH должно лежать в интервале примерно 1,0-2,5. При более высоком значении pH возможно частичное осаждение железа в виде аморфного осадка гидроксида, что приводит к повышению содержания цинка в конечном железистом кеке. Более низкое значение pH уменьшает полноту осаждения железа при последующем оксигидролизе.

Оксигидролиз осуществляется в интервале температур 160-200°C и парциальных давлений кислорода 0,3-1 МПа (3-10 атм), т.е. в тех же условиях, что и прототип. При этих параметрах продолжительность процесса составляет 20-90 мин.

Изложенное подтверждается следующими примерами.

Эксперименты по реализации прототипа и предлагаемого способа проводили на растворах, полученных при гидрометаллургической переработке сульфидного медно-цинкового промпродукта, выделяемого при флотационном обогащении руды одного из уральских месторождений.

Предварительную нейтрализацию осуществляли в стеклянном стакане емкостью 1 л при температуре 70°C и механическом перемешивании. В качестве нейтрализатора использовали известняк с содержанием СаО 47%. Оксигидролиз проводили в титановом автоклаве емкостью 1 л. Полученную пульпу фильтровали, в фильтрате определяли содержание железа, цинка и кислоты, в промытом железистом кеке - содержание цинка. В опытах по прототипу методика опытов была такой же за исключением того, что после стадии предварительной нейтрализации гипсовый осадок отделяли фильтрацией, а оксигидролиз подвергали полученный фильтрат. Результаты испытаний приведены в таблице.

Видно, что предлагаемый способ (оп.3-6) обеспечивает получение железистых кеков, обладающих значительно лучшей фильтруемостью и имеющих меньшее содержание цинка по сравнению с кеками, полученными по прототипу (оп.1, 2). Результаты оп.3-7 показывают, что оптимальный интервал температуры оксигидролиза составляет 200-160°C, при снижении температуры до 140°C фильтруемость кека ухудшается, а содержание в нем цинка возрастает. Повышение температуры выше 200°C и парциального давления нецелесообразно, так как ведет к повышению общего давления в автоклаве и требует высокого расхода пара на нагрев пульпы. Видно также, что предварительную нейтрализацию необходимо завершать в интервале pH 0,5-2,5. При более высоком pH повышается содержание цинка в кеке (оп.8), при более низком уменьшается глубина осаждения железа при оксигидролизе (оп.9).

Таблица

№ оп	Исходный раствор, г/л		Параметры предварительной нейтрализации		Параметры оксигидролиза			Очищенный раствор, г/л		Содержание Zn в железистом кеке, %	Извлечение Zn в железистый кеке, %	Скорость фильтрации, м ³ /м ² ч
	Zn	Fe	Температура, °C	Время, час	Конечное pH	Температура, °C	Парц. давл. O ₂ , МПа	Fe	Zn			
1	22,1	48,8	36,7	1	1,6	200	5	4,7	21,1	1,1	2,7	2,3
2	22,1	48,8	36,7	1	1,5	190	5	5,2	21,5	1,4	3,4	2,1
Прототип												
3	22,1	48,8	36,7	1	1,5	200	5	3,7	21,2	0,08	0,45	5,8
4	22,1	48,8	36,7	1	1,8	180	5	4,3	22,0	0,11	0,63	4,2
5	22,1	48,8	36,7	1	1,5	170	5	5,7	21,5	0,20	1,2	4,0
6	22,1	48,8	36,7	1	1,6	160	5	7,0	21,2	0,27	1,6	2,5
7	22,1	48,8	36,7	1	1,5	140	5	10,7	20,7	0,63	4,0	0,5
8	22,1	48,8	36,7	1	3,5	180	5	4,2	21,9	0,59	3,5	4,1
9	22,1	48,8	36,7	1	0,5	180	5	6,0	20,5	0,25	1,5	3,9
10	21,7	48,8	5,0	1	1,4	190	5	5,5	21,9	0,80	4,8	3,7
11	20,5	52,5	10,2	1	1,5	190	5	5,1	20,8	0,72	4,5	3,1
Предлагаемый способ												

Формула изобретения

1. Способ очистки сульфатных растворов цветных металлов от железа, включающий нейтрализацию кислоты известняком или известью, окисление и гидролитическое осаждение железа оксигидролизом в автоклаве при повышенной температуре и давлении кислорода, отличающийся тем, что оксигидролизу подвергают пульпу, полученную после нейтрализации и содержащую кристаллы гипса, служащие центрами кристаллизации и способствующие осаждению железа в виде крупнокристаллического хорошо фильтрующегося осадка.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нейтрализацию ведут из раствора с содержанием серной кислоты не менее 15-20 г/л до pH 0,5-2,5.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что оксигидролиз проводят при температуре 160-200°C и парциальном давлении кислорода 0,3-1,0 МПа (3-10 атм).

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **29.06.2009**

Дата публикации: [10.12.2011](#)